

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 678.63.664:681.84.083.84

С.В.Іванов, д-р хім. наук
В.В. Трачевський, канд. хім. наук
О.С. Тітова, канд. хім. наук
З.В. Грушак
Л.А. Зозуля

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ СТРУКТУР

Інститут екології та дизайну НАУ, e-mail: itt@nau.edu.ua

Розглянуто процеси формування полімерних структур. Показано можливість ціленаправленого впливу на процес формування полімерних структур введенням низькомолекулярних добавок.

Вступ

Широке використання поліуретанових композицій обумовлено тим, що для даного класу полімерів характерно об'єднання високої стійкості до зношування, твердості і міцності матеріалу з хорошою еластичністю і адгезією його до різних підложок [1].

Застосовуючи для синтезу поліуретанових композицій мономери чи олігомери різного хімічного складу, молекулярної маси, структури і функціональності, можна створювати продукти з властивостями, що змінюються в широких межах – від м'яких і еластичних до твердих і крихких.

Аналіз досліджень і публікацій

Нестабільність властивостей вихідних компонентів, зміна зовнішніх параметрів (температура, вологість і т.п.) обумовлює одержання поліуретанових композицій з нестабільними експлуатаційними характеристиками [2; 3]. Тому досягнення необхідних технічних і експлуатаційних характеристик поліуретанових композицій неможливо без дослідження процесів уретаноутворення.

Постановка завдання

Дослідження поліуретанових композицій ІЧ-(МНПВО)-спектроскопією показало, що в спектрі композицій з низькими фізико-механічними властивостями присутня смуга поглинання 2270 см^{-1} , характерна для валентних коливань ізоціанатної групи, тобто тривимірної структури, що утворилася, не до кінця зшита й у системі залишається деяка кількість не прореагувавших ізоціанатних груп, що сприяють погіршенню і нестабільності експлуатаційних характеристик поліуретанових композицій.

Крім того, таким поліуретановим композиціям відповідають низькі значення ефективної енергії активації процесів деструкції, що підтверджує висновок про утворення дефектної тривимірної структури.

При витримці недоотверділих поліуретанових композицій протягом року, завдяки взаємодії непрореагованих ізоціанатних груп і атмосферною вологою, відбуваються додаткові процеси зшивки, що і приведе до поліпшення і стабілізації їх фізико-механічних характеристик.

При цьому раніш присутня в інфрачервоному спектрі смуга 2270 см^{-1} практично зникає (рис. 1), а ефективна енергія активації деструкції поліуретанової композиції підвищується від $113,3$ до $353,9\text{ кДж/моль}$.

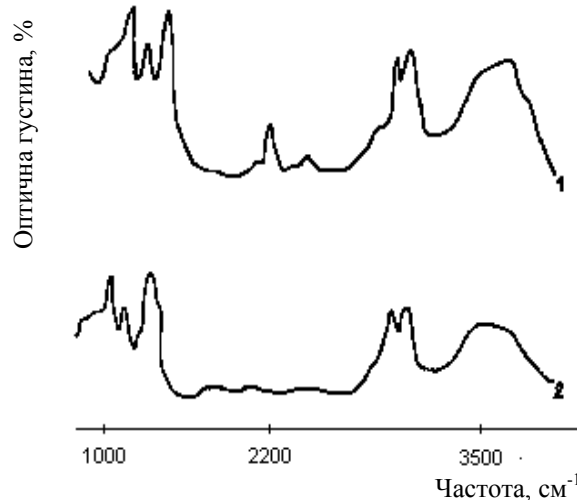


Рис. 1. Інфрачервоні спектри поліуретанових композицій:

1 – недоотверділа композиція; 2 – отверділа композиція

Одним із шляхів одержання поліуретанів з упорядкованою структурою і збільшення швидкості уретаноутворення є їхня модифікація низькомолекулярними добавками [2; 3].

У досліджувану поліуретанову композицію, що складається із суміші потрійного сополімера вінілхлориду, вінілацетату і вінілового спирту, уретанового форполімера, триізоціаната, як модифікуючих добавок, вводили діфенілсіландіол (ДФСД), поліізоціанатбіурет, фенілтрибутеленглікосілан (ФБС).

Вплив низькомолекулярних добавок на фізико-механічні властивості поліуретанової композиції

Процес формування структури поліуретанової композиції досліджували при температурі 110°C по накопиченню гель-фракції і конверсії ізоціанатних груп (рис. 2).

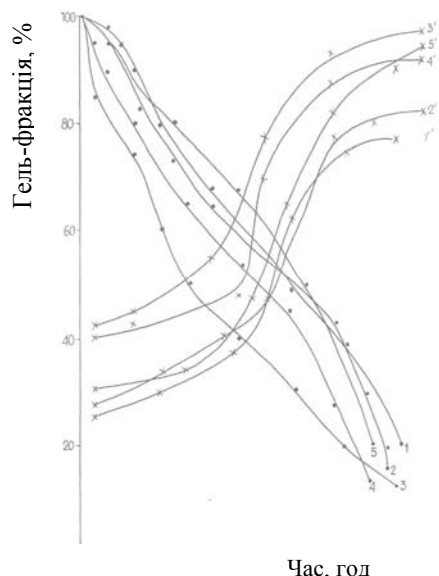


Рис. 2. Динаміка зменшення NCO груп і накопичення гель-фракції у композиціях, модифікованих ФБС:

1, 1' – 0%; 2, 2' – 5%; 3, 3' – 10%; 4, 4' – 15%; 5, 5' – 20%

З отриманих даних випливає, що у разі введення у поліуретанову композицію, наприклад, ФБС швидкість уретаноутворення значно прискорюється. У інфрачервоних спектрах зшитих композицій містяться смуги поглинання, характерні для уретанових (1560 , 1720 – 1750 cm^{-1}) і сечовинних груп (1640 cm^{-1}), смуга поглинання власних коливань ізоціанатних груп (2270 cm^{-1}) відсутня, що свідчить про завершеність реакції уретаноутворення.

Аналогічні результати отримані при модифікації поліуретанової композиції дифенілсіландіолом.

Високий відсоток гель-фракції (95–96,5 %) також свідчить про завершеність реакції уретаноутворення й одержання впорядкованої тривимірної структури поліуретанової композиції.

Вивчення фізико-механічних властивостей поліуретанової композиції показали, що введення ФБС у композицію сприяє одержанню плівок з більш високими міцнісними властивостями.

Зі збільшенням вмісту ФБС підвищується твердість системи і міцність на розрив, а також збільшується значення ефективної енергії процесів деструкції поліуретанової композиції. Найкращий комплекс властивостей має композиція, модифікована введенням 10% ФБС. Уведення в поліуретанову композицію 20 і 30 % ФБС значно підвищує жорсткість системи, що зменшує область застосування.

Зі збільшенням вмісту ФБС підвищується твердість системи і міцність на розрив, а також збільшується значення ефективної енергії процесів деструкції поліуретанових композицій.

Фізико-механічні властивості поліуретанових композицій модифікованих ФБС змінюються залежно від кількості внесеної низькомолекулярної зшиваючої добавки і наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Вплив добавки БУ на фізико-механічні властивості поліуретанових композицій

Зміст добавки, %	Деформація, E, %	Напруга, σ , МПа	Гель-фракція, %
0	20	46,8	90,8
10	35	52,7	92,3
20	41	53,7	93,5
30	41	59,4	98,7
40	60	45,4	95,7
50	62	49,2	94,2
100	72	31,2	90,0

Як видно з табл. 1 ФБС впливає на властивості тривимірних поліуретанових композицій неоднозначно, однак чітко виявляється тенденція до підвищення фізико-механічних показників: твердість, міцність на розрив і відносне подовження. Оптимальними властивостями характеризується поліуретанова композиція, модифікована 10% ФБС, оскільки для неї характерне поєднання високої міцності і оптимального відносного подовження. Це дає можливість отримувати поліуретанову композицію з потрібними експлуатаційними характеристиками.

Під час вивчення термічної стійкості вихідної (не модифікованої) поліуретанової композиції було виявлено, що втрати системи починаються при одній і тій самій температурі – 175°C, незалежно від середовища (повітря, аргон), у якому відбувається нагрівання, хоча надалі процес деструкції поліуретанової композиції на повітрі проходить більш інтенсивно.

Введення модифікаторів зміщує початок деструкції в інтервал більш високих температур (рис. 3), при цьому у випадку застосування фенілтрибутиленглікокісїлана до 200–205°C, а при модифікації дифеніліландіолом до 220–230°C.

Основною особливістю тривимірної сітки поліуретанових композицій є наявність в ній великої кількості фізичних зв'язків, які утворюються внаслідок взаємодії функціональних груп, що обумовлює здатність такої сітки к перебудові при впливі температури і механічної напруги.

Цією особливістю пояснюється і великий внесок пружних сил в еластичну деформацію уретанових еластомерів, тобто змінення внутрішньої енергії при деформаціях, що відрізняє поліуретанові каучуки від інших еластомерів.

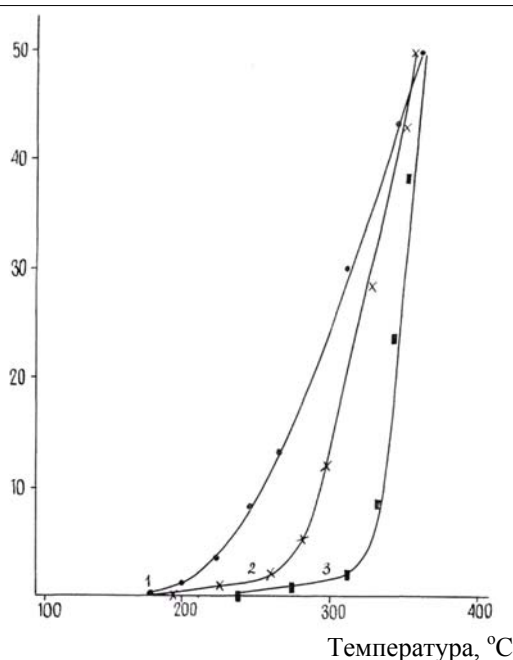


Рис. 3. Втрата маси поліуретанової композиції в аргоні:

1 – немодифікована композиція; 2 – композиція, модифікована ФБС; 3 – композиція, модифікована ДФСД

Підвищення твердості поліуретанових композицій при модифікації низькомолекулярними зшиваючими добавками іноді набуває неприємного характеру для експлуатаційних характеристик. Тому для з'ясування можливості підвищення еластичності поліуретанової композиції при збереженні інших фізико-механічних властивостей були проведені дослідження композицій, модифікованих поліізоціанатбіуретом.

У табл. 2 наведені експериментальні результати досліджень фізико-механічних властивостей модифікованих композицій.

Отримані дані свідчать про те, що введення поліізоціанатбіурета, що містить гнучкі фрагменти – $(\text{CH}_2)_6$, у поліуретанові композиції приводить до значного підвищення (у два рази) її еластичності.

Таблиця 2

Вплив добавки поліізоціанатбіурета на фізико-механічні властивості поліуретанових композицій

Зміст добавки, %	Деформація E, %	Напруга σ , МПа	Гель-фракція, %
0	20	46,8	90,8
10	35	52,7	92,3
20	41	53,7	93,5
30	41	59,4	98,7
40	60	45,4	95,7
50	62	49,2	94,2
100	72	31,2	90,0

Висновки

Проведені експерименти показали, що використання низькомолекулярних зшиваючих агентів різної хімічної природи (ДФСД, ФБС) дозволяє:

- збільшити швидкість реакції уретаноутворення;
- довести вихід тривимірної поліуретанової композиції в процесі реакції уретаноутворення до 97–99%;
- у 2–4 рази збільшити міцність поліуретанових композицій;
- у 3–40 разів підвищити стійкість композицій до циклічних навантажень.

Крім того, поліізоціанатбіурет поряд з іншими ізоціанатними компонентами поліуретанова композиція вступає в реакцію хімічної взаємодії з компонентами, що містять гідроксилгрупи, і сприяє утворенню поліуретанової композиції з високими експлуатаційними характеристиками, при цьому збільшення вмісту гель-фракції до 98–99 % свідчить про завершеність реакції уретаноутворення і формування стабільної упорядкованої тривимірної структури поліуретанової композиції.

Список літератури

1. Мэнсон Д., Стерлинг Л. Полимерные смеси и композиты. – М.: Химия. – 1979. – 234 с.
2. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. – К.: Наук. думка, 1979. – 202 с.
3. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. – К.: Наук. думка, 1979. – 202 с.

Стаття надійшла до редакції 01.12.04.

С.В. Иванов, В.В. Трачевский, О.С. Титова, З.В. Грушак, Л.А. Зозуля

Изучение процесса формирования полимерных структур

Рассмотрен процесс формирования полимерных структур. Показана возможность целенаправленного влияния на процесс формирования полимерных структур введением низкомолекулярных добавок.

S.V. Ivanov, V.V. Trachevsky, O.S. Titova, Z.V. Grushak, L.A. Zozulya

The study of polymer structures formation

Polymer structures formation process has been studied. Feasibility of desired influence on the process of polymer composition by means of introduction of low molecular weight additives has been shown.